



〔12〕发明专利申请公开说明书

〔21〕申请号 89101368.7

〔51〕Int.Cl⁴

C01B 33/141

〔43〕公开日 1989年10月25日

〔22〕申请日 89.3.15

〔30〕优先权

〔32〕88.3.16 〔33〕JP 〔31〕62849/88

〔71〕申请人 日产化学工业株式会社

地址 日本东京

〔72〕发明人 渡部淑雄 安藤幹夫 谷本健二

饭岛裕

川岛信

〔74〕专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
代理部

代理人 全 肆

说明书页数: 38 附图页数: 4

〔54〕发明名称 稳定性硅溶胶及其制造方法

〔57〕摘要

提供了一种稳定的硅溶胶及其制造法。该溶胶由这样一种细长形非晶体胶体 SiO_2 粒子在一条介质中分散而成, SiO_2 浓度 0.5~30 重量%, 即动态光散射法粒径(D_1 , $\text{m}\mu$)和氮气吸附法粒径(D_2 , $\text{m}\mu$)之比 (D_1 / D_2) 大于 5, D_1 为 40~500 $\text{m}\mu$, 经电子显微镜观察到以 5~40 $\text{m}\mu$ 范围内同样粗细地仅在一个平面内伸长; 它是由(c)向活性硅酸胶体溶液中加入水溶性 Ca^+ 和 / 或 Mg^+ 盐后混合工序、(b)再加一定量后的混合工序和(c)进一步加热处理工序组成的方法制成的。

<17>

权 利 要 求 书

1. 一种 SiO₂ 浓度为 0.5 ~ 30 重量% 的稳定的硅溶胶，其中包含液体介质和细长的非晶形胶体二氧化硅胶体粒子，所说粒子的形状特征在于：经动态光散射法测定的粒径 (D) 为 40 ~ 500 m μ ，而且用电子显微镜观察到在 5 ~ 40 m μ 均一粗细下仅在一个平面内伸长，按照粒径之比 D / D₀ 计的伸长度为 5 ~ 30，其中 D₀ 表示按公式

$$D_0 = 2720 / S$$

计算出的粒径，而 S 表示所说非晶形二氧化硅胶体粒子的比表面积 (m² / g)。

2. 权利要求 1 的稳定的硅溶胶，其中所说的液体介质是水，所说溶胶的 PH 值为 8.5 ~ 11。

3. 权利要求 1 的稳定的硅溶胶，其中所说的液体介质是水，所说溶胶的 PH 值为 2 ~ 4。

4. 权利要求 1 的稳定的硅溶胶，其中所说的液体介质是有机溶剂。

5. 一种 SiO₂ 浓度为 1 ~ 6 重量% 的稳定的碱性硅水溶胶制造法，所说的溶胶包含液体介质和细长的非晶形二氧化硅胶体粒子，所说粒子的形状特征在于：经动态光散射法测定的粒径 (D) 为 40 ~ 300 m μ ，而且用电子显微镜观察到在 5 ~ 20 m μ 均一粗细下仅在一个平面内伸长，按照粗径之比 D = 2720 / S 计算出的粒径，而 S

表示所说非晶形二氧化硅胶体粒子的比表面积(m^2/g)；所说的方法由(a)、(b)和(c)工序组成：

(a) 向含有1~6重量% SiO_2 而且PH为2~4的活性硅酸胶体水溶液中，加入含有水溶性钙盐、镁盐或它们的混合物的水溶液，使CaO、MgO或此二者兼之与上述活性硅酸的 SiO_2 之间的重量比达到1500~8500ppm，然后混合的工序；

(b) 向按(a)工序得到的水溶液中加入碱金属氢氧化物、水溶性有机碱或它们的水溶性硅酸盐，使 SiO_2/MO (其中 SiO_2 表示来源于上述活性硅酸中的二氧化硅成分与上述硅酸盐的二氧化硅成分的含量，而且M表示上述的碱金属原子或有机碱分子)摩尔比为20~200，然后混合的工序；

(c) 将按(b)工序得到的混合物在60~150°C下加热0.5~40小时的工序。

6. 权利要求5的稳定的碱性硅水溶胶的制造法，其中在(a)工序使用的活性硅酸胶体水溶液，是用使 SiO_2/Na_2O 摩尔比为1~4.5而且 SiO_2 浓度为1~6重量%的钠水玻璃水溶液与氨基阳离子交换树脂相接触的方法制得的， SiO_2 浓度为1~6重量%，PH2~4，而且其中不含大于或等于 3μ 粒径的胶体二氧化硅粒子。

7. 权利要求5的稳定的碱性硅水溶胶制造法，其中(a)工序使用的含有钙盐、镁盐或其混合物的水溶液，是含有2~20重量%下列物质的水溶液：氯化钙、氯化镁、硝酸钙、硝酸镁、硫酸镁、氨基磺酸钙、氨基磺酸镁、甲酸钙、甲酸镁、乙酸钙、乙酸镁或它们的混合物。

8. 权利要求5的稳定的碱性硅水溶胶制造法，其中在(b)工序

中所用的碱金属氢氧化物、水溶性有机碱或其水溶性硅酸盐是氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂、氢氧化四(羟乙基)铵、氢氧化一甲基三(羟乙基)铵、氢氧化四甲基铵、一乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、N,N-二甲基羟乙基胺、N-(β-氨基甲基)羟乙基胺、N-甲基羟乙基胺、丙醇胺、吗啉、这些有机碱的硅酸盐、硅酸钠、硅酸钾或其混合物。

9. 一种 SiO_2 浓度为 1 ~ 6 重量% 的稳定的碱性硅水溶胶制造法，所说的溶胶包含液体介质和细长的非晶形二氧化硅胶体粒子，所说粒子的形状特征在于：经动态光散射法测定的粒径 (D_1) 为 40 ~ 300 $\text{m}\mu$ ，而且用电子显微镜观察到在 5 ~ 20 $\text{m}\mu$ 均一粗细下仅在一个平面内伸长，按照粒径之比 D_1/D_2 计的伸长度为 5 ~ 30，其中 D_2 表示按照公式 $D_2 = 2720/S$ 计算出的粒径，而 S 表示所说非晶形二氧化硅胶体粒子的比表面积 (m^2/g)；所说的方法由下述(a)、(b) 和(c) 工序组成：

(a) 在含有 1 ~ 6 重量% SiO_2 而且 PH 大于 4 小于 5 的活性硅酸胶液体水溶液中，加入含有水溶性钙盐、镁盐或其混合物的水溶液，使 CaO 、 MgO 或此二者兼之相对于上述活性硅酸的 SiO_2 之重量比为 1500 ~ 8500，然后混合的工序。

(b) 向(a) 工序得到的水溶液中加入碱金属氢氧化物、水溶性有机碱或其水溶性硅酸盐，使 SiO_2/MO (其中， SiO_2 表示来源于上述活性硅酸中的二氧化硅成分与上述硅酸盐的二氧化硅成分的含量，而且 M 表示所说的碱金属原子或有机碱分子) 摩尔比为 20 ~ 200，然后混合的工序；

(c) 将按(b) 工序得到的混合物在 60 ~ 250 °C 下加热 0.5 ~ 40 小时的工序。

10. 权利要求9的稳定的碱性硅水溶胶制造法，其中(a)工序所用的含活性硅酸的胶体水溶液，是通过使 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 摩尔比为1~4.5及 SiO_2 浓度为1~6重量%的钠水玻璃水溶液与氢型阳离子交换树脂接触的方法制备的，其 SiO_2 浓度为1~6重量%， pH 大于4小于5，而且其中不含大于或等于 $3\text{m}\mu$ 粒径的胶体二氧化硅粒子。

11. 权利要求9的稳定的碱性硅水溶胶制造法，其中在(a)工序所使用的含有钙盐、镁盐或其混合物的水溶液，是含有2~20重量%下列物质的水溶液：氯化钙、氯化镁、磷酸钙、硝酸镁、硫酸镁、氨基磷酸钙、氨基磷酸镁、甲酸钙、甲酸镁、乙酸钙、乙酸镁或其混合物。

12. 权利要求9的稳定碱性硅水溶胶制造法，其中在(b)工序所用的碱金属氢氧化物、水溶性有机碱或其水溶性硅酸盐是氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂、氢氧化四(羟乙基)铵、氢氧化-甲基三(羟乙基)铵、氢氧化四甲铵、一乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、 $\text{N},\text{N}-$ 二甲基羟乙基胺、 $\text{N}-(\beta-\text{氨基甲基})$ 羟乙基胺、 $\text{N}-$ 甲基羟乙基胺、丙醇胺、吗啉、这些有机碱的硅酸盐、硅酸钠、硅酸钾或其混合物。

13. 一种 SiO_2 浓度为1~30重量%的稳定的碱性硅水溶胶制造法，所说的溶胶包含液体介质和细长的非晶形二氧化硅粒子，所说粒子的形状特征在于：经动态光散射法测得的粒径(D_1)为40~300 $\text{m}\mu$ ，而且用电子显微镜观察到在5~20 $\text{m}\mu$ 均一粗细下仅在一个平面内伸长，按照粒径之比 D_1/D_2 计的轴长度为5~30，其中 D_2 表示按公式 $D_2=2720/\text{S}$ 计算出的粒径，而 S 表示所说非晶形二氧化硅胶体粒子的比表面积(m^2/g)；所说方法包括从上述5~

12中任何一项方法的(c)工序得到的硅溶胶中除去这种硅溶胶中所含的阴离子和水，使阴离子浓度达到0.1重量%或更少和 SiO_2 浓度达到1~30重量%。

14. 权利要求13的稳定碱性硅水溶胶的制造法，其中必要时边加入碱金属氢氧化物、水溶性有机碱或其水溶性硅酸盐，边用超过滤法除去阴离子和水，以便使此硅溶胶中 SiO_2/MO （其中M含意同上）摩尔比保持在20~300范围内。

15. 权利要求14的稳定碱性硅水溶胶的制造法，其中所加入的碱金属氢氧化物、水溶性有机碱或其水溶性硅酸盐是氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂、氢氧化四（羟乙基）铵、氢氧化甲基三（羟乙基）铵、氢氧化四甲铵、一乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、N,N-二甲基羟乙基胺、N-(β -氨基甲基)羟乙基胺、N-甲基羟乙基胺、丙醇胺、吗啉、这些有机碱的硅酸盐、硅酸钠、硅酸钾或其混合物。

16. 权利要求13的稳定碱性硅水溶胶的制造法，其中利用羟基型阴离子交换树脂处理所说硅溶胶从中除去阴离子后，通过蒸发所得到的溶胶从中除去水的方法除去阴离子和水。

17. 一种 SiO_2 浓度为0.5~25重量%的碱性硅水溶胶的制造法，所说的溶胶包含液体介质和细长的非晶形二氧化硅粒子，所说粒子的形状特征在于：经动态光散射法测定的粒径(D_1)为40~500 $\text{m}\mu$ ，而且用电子显微镜观察到在5~40 $\text{m}\mu$ 均一粗细下仅在一个平面内伸长，按照粒径之比 D_1/D_2 计的伸长度为5~30，其中 D_2 表示按公式 $D_2=2720/S$ 计算出的粒径，而S表示所说非晶形二氧化硅胶体粒子的比表面积(m^2/g)；所说的方法由下列(a')、(b')和(c')工序所组成：

(a')向含有0.5~25重量% SiO_2 平均粒径为3~30m μ 的胶体二氧化硅粒子，而且PH为1~5的酸性硅水溶胶中加入含有水溶性钙盐、镁盐或其混合物的水溶液，使Ca O、Mg O或此二者相对于上述酸性溶胶的 SiO_2 之间的比例达到0.15~1.00重量%，然后混合的工序；

(b')向(a')工序中得到的溶液内加入碱金属氢氧化物、水溶性有机碱或其水溶性硅酸盐，使 SiO_2/MO (其中 SiO_2 表示来源于上述酸性溶胶中的二氧化硅成分和上述硅酸盐中的二氧化硅成分的含量，而且M表示上述碱金属原子或有机碱分子) 摩尔比达到20~300，然后混合的工序；

(c')在60~300 °C下将(b')工序得到的混合物加热0.5~40小时，使这样加热后的混合物中形成粗细超过上述(a')工序中所用的胶体二氧化硅粒径的上述细长形胶体二氧化硅粒子的工序。

18. 权利要求17的稳定碱性硅水溶胶制造法，其中在(a')工序中使用的含有钙盐、镁盐或其混合物的水溶液，是含有2~20重量% 下列物质的水溶液：氯化钙、氯化镁、硝酸钙、硝酸镁、硫酸镁、氨基磺酸钙、氨基磺酸镁、甲酸钙、甲酸镁、乙酸钙、乙酸镁或其混合物。

19. 权利要求17的稳定碱性硅水溶胶制造法，其中在(b')工序所用的碱金属氢氧化物、水溶性有机碱或其水溶性硅酸盐是氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂、氢氧化四(羟乙基)铵、氢氧化甲基三(羟乙基)铵、氢氧化四甲铵、一乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、N, N-二甲基(羟乙基)胺、N-(β -氨基甲基)羟乙基胺、N-甲基羟乙基胺、丙醇胺、吗啉、这些有机碱的硅酸盐、硅酸钠、硅酸钾或其混合物。

20. 一种 SiO_2 浓度为 1 ~ 40 重量% 的稳定的碱性硅水溶胶制造法，所说的溶胶包含液体介质和细长的非晶形二氧化硅胶体粒子，所说粒子的形状特征在于：经动态光散射法测定的粒径 (D_1) 为 40 ~ 500 $\text{m}\mu$ ，而且用电子显微镜观察到在 5 ~ 40 $\text{m}\mu$ 均一粗细下仅在一个平面内伸长，按照粒径之比 D_1/D_2 计的伸长度为 5 ~ 30，其中 D_2 表示按公式 $D = 2720/S$ 计算出的粒径，而 S 表示所说非晶形二氧化硅胶体粒子的比表面积 (m^2/g)；所说的方法包括从上述权利要求 17 ~ 19 中任何一项方法的 (c') 工序得到的硅溶胶中除去此硅溶胶所含的阴离子和水，使阴离子浓度达到 0.1 重量% 或更少，且使 SiO_2 浓度达到 1 ~ 40 重量%。

21. 权利要求 20 的稳定碱性硅水溶胶制造法，其中必要时边向硅溶胶中加入碱金属氢氧化物、水溶性有机碱或其水溶性硅酸盐，边用超过滤法除去阴离子和水，以便使此硅溶胶中 $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ (其中 M 含义同上) 摩尔比保持在 20 ~ 300 范围内。

22. 权利要求 21 的稳定碱性硅水溶胶的制造法，其中所加入的碱金属氢氧化物、水溶性有机碱或其水溶性硅酸盐是氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂、氢氧化四 (羟乙基) 铵、氢氧化甲基三 (羟乙基) 铵、氢氧化四甲铵、一乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、N, N - 二甲基羟乙基胺、N-(β -氨基甲基) 羟乙基胺、N- 甲基羟乙基胺、丙醇胺、吗啉、这些有机碱的硅酸盐、硅酸钠、硅酸钾或其混合物。

23. 权利要求 20 的稳定碱性硅水溶胶制造法，其中用羟基型阴离子交换树脂除去阴离子后，通过蒸发所得到的溶胶从中除去水，将阴离子和水除去。

说 明 书

稳定性硅溶胶及其制造方法

本发明涉及新颖的硅溶胶及其制造法；具体地说，这样新颖的硅溶胶在其胶体二氧化硅粒子形状上具有特征，在固体表面上干燥后显示出优良的覆膜性，可以用于塑料及其它种种领域之中。

硅溶胶一般情况下经过低粘度状态至高粘度状态，最后具有凝胶作用性质。因此，据认为如果 SiO_2 含量相同，则低粘度品比高粘度品稳定性更高。而且，硅溶胶中所含的胶体二氧化硅粒子形状越接近于圆球状，硅溶胶的粘度就越低。由于这个原因，过去提出了许多改进高效制造由球状胶体二氧化硅粒子组成的溶胶的方案，但是却没有看到通过控制在硅溶胶中分散的胶体二氧化硅粒子形状为非球状来改进硅溶胶性能的方案。

过去已知的胶体二氧化硅粒子形状，如美国专利第2680721号说明书内附图所示，代表性的有三种类型。一种类型，如该附图1所示为上述的那种球形粒子；第二种类型是如该附图2下部所示的那种长径与短径比大约为2～3的非球形粒子。第三种类型为该附图下部所示的不定形粒子。这第三种不定形粒子，正如该美国专利第2680721号说明书中所说明的那样，是由更小的二氧化硅粒子连结为链状而形成的三维网状结构体当其链被切断形成小断片后经过粒子生长结果而成的；如果观察一个粒子，就会看到具有细长的形状，但是其伸长却未被控制得存在于同一平面之内。

作为由球形二氧化硅粒子构成的硅溶胶的制造方法，上述美国

专利第2680721号说明书中披露了一种方法，即在粒径 $5m\mu$ 以上的球形硅溶胶中加入一元碱，使PH值达7~10.5，并且在无电解质存在下于160~300℃加热。

美国专利第2900348号说明书公开的硅溶胶制造方法是：利用在水玻璃水溶液中加酸形成凝胶，水其水洗后在此凝胶中加入碱，使PH达到9~9.5，再于95~100℃下加热。这种方法叫作所谓的溶胶法，用这种方法得到的硅溶胶中胶体二氧化硅粒子，具有上述第二或第三种类型的形状。

由粒径为4~150m μ 的球形胶体二氧化硅形成的溶胶，稳定性高，可以用于各种领域之中；但是，具有这种良好分散性的球形粒子，有时在实用上会产生问题，例如，由含有这种硅溶胶的组合物形成的覆膜容易产生裂纹，而且含有这种硅溶胶和陶瓷纤维的组合物干燥时胶体二氧化硅粒子出现迁移，在其干燥物表面上容易起沫等等。如果出现这样的问题，尽管在硅溶胶中进一步加入其它成份进行改进，也不容易达到充分改进的目的。

利用上述传统溶胶法制得的硅溶胶，稳定性不足，而且有时还往往在保存中产生二氧化硅沉淀。虽然该胶体二氧化硅粒子不是球形的，但是仍然会产生使用由上述球形胶体二氧化硅粒子组成的硅溶胶时出现的问题。

本发明目的在于通过改变胶体二氧化硅粒子形状提供具有改进性能的稳定性的硅溶胶，进而提供与此改进有关的高效制造硅溶胶的方法。

本发明的硅溶胶稳定，其中的SiO₂浓度低于40重量%。而且，在这种溶胶的液体介质中分散的非晶形胶体二氧化硅粒子，呈具有下列特征的细长形，用动态光散射法测定的粒径D₁为40~

500m μ 经电子显微镜观察这种粒子具有以5~40m μ 范围内的同样粗细仅在一个平面内伸长的形状，而且这种伸长度(D_1/D_2)值为5~30，其中 D_1 为动态光散射法测得的粒径，单位为m μ ， D_2 是由氮气吸附法(以下叫作B E T法)测得的该粒子表面积S(m²/g)值，用公式 $D_2 = 2720 \cdot S^{1/2}$ 计算出的粒径，单位为m μ 。S

本发明的溶胶，其胶体二氧化硅粒子形状为经电子显微镜观察粗细为5~20m μ 、用动态光散射法测得的粒径为40~300m μ 而且 D_1/D_2 值大于5的硅溶胶，它首先是由包含(a)、(b)和(c)工序为特征的制造方法高效制得的：

(a) 在含有1~6重量% SiO₂、PH为2~5的活性硅酸胶体水溶液中，加入含有水溶性钙盐、镁盐或它们的混合物的水溶液，使得CaO、MgO或此二者与上述活性硅酸之SiO₂间重量比达到1500~8500ppm，然后混合的工序；

(b) 在由(a)工序中得到的水溶液中，加入碱金属氢氧化物、水溶性有机碱或它们的水溶性硅酸盐，使SiO₂/MO(其中SiO₂表示由上述活性硅酸所得的二氧化硅成分与上述硅酸盐的二氧化硅成分的含量，而且M表示上述碱金属原子或有机碱分子)间摩尔比达到20~200，然后混合的工序，以及

(c) 将按(b)工序得到的混合物在60~250℃下加热0.5~40小时的工序。

此外，本发明的溶胶是其胶体二氧化硅粒子大小比上述粒子更大的溶胶，即用电子显微镜观察到的粒子粗细为5~40m μ ，用动态光散射法测得的粒径D=40~500m μ ，而且 D_1/D_2 为5~30的硅溶胶。这种硅溶胶首先是用包括下列(a')、(b')和(c')工序的方法高效制造的：

(a') 在含有平均粒径为 $3 \sim 30m\mu$ 以及相当 SiO_2 含量为 0.5 ~ 25 重量% 胶体二氧化硅而且 PH 为 1 ~ 5 的酸性二氧化硅水溶胶中，加入含有水溶性钙盐、镁盐或它们的混合物的水溶液，使 CaO 、 MgO 或此二者与上述酸性溶胶的 SiO_2 间的相对含量达到 0.15 ~ 1.00 重量%，然后混合的工序；

(b') 在由 (a') 工序得到的水溶液中，加入碱金属氢氧化物、水溶性有机碱或它们的水溶性硅酸盐，使 SiO_2/M_2O (其中 Si_2O 表示按上述活性硅酸盐换算的二氧化硅成分与上述硅酸盐的二氧化硅成分的含量，而且 M 表示碱金属原子或有机碱分子) 间摩尔比达到 20 ~ 300，然后混合的工序；

(c') 将由 (b') 工序得到的混合物在 60 ~ 300 °C 下加热 0.5 ~ 40 小时的工序。

构成本发明溶胶的胶体二氧化硅粒子，可以借助于由电子显微镜拍摄的照片观察其形状。在这种溶胶中存在的多数胶体二氧化硅粒子，虽然形状不一定相同，但是均为细长形。这种多数胶体二氧化硅粒子可以分为几乎呈直形、弯曲形、有分枝形和有环形等四种，但是其比例难以用准确的数字表示。尽管如此，如果借助于照片可知，弯曲形和有分枝形的粒子比例最高，这两种类型的粒子占一半以上。当观察一个粒子时，这种粒子从一端到另一端的粗细几乎相同。这种粗细几乎相同的现象是由溶胶的制造条件引起的，而且粗细程度也依溶胶的制造条件而变化，可以按制造的经验规律确定。由一定方法制造的溶胶中，多数胶体二氧化硅粒子的粗细几乎一定。利用本发明制造方法得到的溶胶，其胶体二氧化硅粒子粗细处于 5 ~ 40m μ 范围内。然而，用一定方法制造的溶胶中多数胶体二氧化硅粒子的长度却不定。尽管如此，据照片判断，其长度为粗细的三

倍以上，而且通常具有几倍~几十倍长度的粒子占多数。

构成本发明的如上所述细长形胶体二氧化硅粒子，还有另一个特征，即，这种细长的伸长存在于同一平面内。无论是弯曲形粒子还是分枝形粒子，由于它们都在同一平面内伸长，所以尽管全部粒子即使形状各异，但是只要不重叠就可以在同一平面内横亘在相当于这些粒子粗细程度的高度范围内。通常，由于这些细长形胶体二氧化硅粒子互相重叠，所以在用电子显微镜拍摄的本发明溶胶的胶体二氧化硅粒子照片中，很难看到一个粒子的一端和另一端，因而难于测定其粒子长度。此外在照片中也难于断定在与平面垂直的方向上，即是否存在粒子在三维方向上伸长的情况。然而，如果存在这种向三维方向上的伸长，则会表现出存在三维网状结构或与之接近的结构时所特有的性质，例如很高的粘度乃至非流动性，因而不稳定，但是本发明溶胶却是一种稳定性的中等粘度液体。因此，构成本发明溶胶的胶体二氧化硅粒子，并不是向三维方向伸长的。所谓作为构成本发明溶胶之胶体二氧化硅粒子形状一个特征的在同一平面内伸长，并不意味着在纯数学上严格地于同一平面内的伸长，而是意味着不表现出具有三维网状结构或者与其结构近似的硅溶胶所显示出的特性。

构成本发明溶胶的这种胶体二氧化硅粒子大小，用由其照片推出的长度表示并不确切，利用能测定与长度对应的粒子大小之动态光散射法测得的数值表示更确切。当用这种动态光散射法之测得值表示时，构成本发明溶胶的胶体二氧化硅粒子大小为40~500 $\text{m}\mu$ 。

《化学物理杂志》(Journal of chemical physics)第57卷第11期(1972年12月)第4814页上介绍了这种利用动态光散射法测定粒子径的方法。例如，利用市售的美国Coulter公司生产的叫作N₄的

装置，可以容易地测定粒径。根据通常的B E T法测得的比表面积 $S (m^2/g)$ ，由式

2720

$D_2 = \frac{2720}{S}$ 算出的粒径 $D_2 (m \mu)$ ，是指与细长形胶体二氧化硅粒子

的比表面具有相同比表面积值 $S (m^2/g)$ 的假设为球形胶体二氧化硅粒子的直径。因而，由上述动态光散射法测得的粒径 $D_1 (m \mu)$ 与上述 $D_2 (m \mu)$ 之比 D_1/D_2 ，是指细长形胶体二氧化硅粒子的伸长度。本发明溶胶的 D_1/D_2 值大于5。

然而，通常本发明溶胶的二氧化硅粒子的上述比表面积 S 为 $40 \sim 450 m^2/g$ 左右，因此根据上式算出的 D_2 值为 $6 \sim 60 m \mu$ 。

本发明溶胶的胶体二氧化硅粒子用 D_1/D_2 表示的伸长度为30以下。

构成本发明溶胶的胶体二氧化硅粒子，包含各干钙或镁的氧化物或此两种氧化物兼有，其量取决于制造溶胶的制造法，相对于溶胶中 SiO_2 的重量比通常为 $1500 \sim 10000 ppm$ ，但是这种粒子实际上由非晶形二氧化硅组成。有时除了这种钙或镁的氧化物或此二者的氧化物兼有之外，还可以含有少量其它多价金属氧化物。这些钙、镁的氧化物等与其以外的多价金属氧化物的合计量，相对于此溶胶中 SiO_2 的重量比为 $1500 \sim 15000 ppm$ 。作为这种钙和镁以外的多价金属，可以举出 Sr 、 Ba 、 Zn 、 Sn 、 Pb 、 Cu 、 Fe 、 Ni 、 Co 、 Mn 等二价金属， Al 、 Fe 、 Cr 、 Y 、 Ti 等三价金属和 Ti 、 Zr 、 Sn 等四价金属等。

本发明的硅溶胶，通常含40重量%以下的 SiO_2 ，最好含5~

30重量% SiO_2 。溶胶中 SiO_2 含量越高，此溶胶的粘度就越高，当 SiO_2 低于上述的30重量%时，室温下粘度为几厘泊~500厘泊。而且，这种溶胶稳定性极高，保存中即使生成二氧化硅沉淀也不会产生增稠现象。另外，这种溶胶的介质可以是水、有机溶剂、水溶性有机溶剂与水的溶液。介质为水的水溶胶，介质为有机溶剂的有机溶胶，均可以因存在于其胶体二氧化硅粒子表面上的硅烷醇基而呈活性，随着除去介质而最终变成不可逆性凝胶。作为有机硅溶胶介质的有机溶剂，可以是不损害这种胶体二氧化硅粒子活性的普通溶剂，例如可以举出甲醇、乙醇、异丙醇和丁醇等醇类，乙二醇等多元醇类，二甲基醚、乙二醇单甲醚等醚类，甲苯、二甲苯等烃类溶剂，二甲基乙酰胺、二甲基甲酰胺和其它溶剂等。

胶体二氧化硅粒子粗细为 $5 \sim 20\text{m}\mu$ 、用动态光散射法测得的粒径为 $40 \sim 300\text{m}\mu$ 的本发明硅溶胶，是通过上述的(a)、(b) 和(c) 各工序首先以碱性水介质硅溶胶的形式制得的。在此(a) 工序中使用的活性硅酸胶体水溶液，是共存有硅酸及粒径小于 $3\text{m}\mu$ 的硅酸聚合物粒子的液体，利用公知方法容易制得。优选的活性硅酸胶体水溶液，是将水溶性硅酸盐，例如 SiO_2/MO (其中M表示碱金属原子) 摩尔比为 $1 \sim 4.5$ 的水玻璃稀水溶液经阳离子交换处理的方法制得的，通常使用含有6重量%以下，优选 $1 \sim 6$ 重量% SiO_2 的而且 PH 小于5，优选 PH 为 $2 \sim 5$ 的硅胶水溶液。而且，对上述水玻璃水溶液进行阳离子交换处理时，利用使其中部分阳离子残存的方法，或者在除去其中全部或部分阳离子后借向所得到的活性硅酸胶体水溶液中加入少量碱金属氢氧化物、水溶性有机碱等的方法，可以容易地调节此 PH 。这种活性硅酸的胶体水溶液不稳定，具有易凝胶的性质，所以最好尽量不含促进这种凝胶作用之类

的杂质，而且最好是刚调制后不久的。最优选的活性硅酸胶体水溶液，是利用使 $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ 摩尔比为 2 ~ 4 的市售品工业钠水玻璃稀水溶液，通过氢型阳离子交换树脂层的方法制得的。只要能获得本发明的目的溶胶，这种活性硅酸胶体水溶液既可以含有其它成份，而且也可以含有微量阳离子、阴离子等。

在(a) 工序中向这种活性硅酸胶体水溶液中加入水溶性钙盐、镁盐或它们的混合物，最好以水溶液形式将其加入。添加的这种钙盐、镁盐或其混合物的数量，应使之相对于上述活性硅酸胶体水溶液中 SiO_2 的重量比达到 1500 ~ 8500 ppm。而且在搅拌下添加为好，而且混合的温度和时间没有特别限制，可以在 2 ~ 50°C 下混合 5 ~ 30 分钟。所加的钙盐和镁盐，例如可以举出钙或镁的氯化物、硝酸盐、硫酸盐、氨基磺酸盐、甲酸盐和乙酸盐等无机和有机酸盐。这些钙盐和镁盐可以混合使用。所加入的这些盐水溶液浓度无特别限制，可以为 2 ~ 20 重量% 左右。当在上述活性硅酸胶体水溶液中含有这种钙盐、镁盐的同时还含有钙镁之外的多价金属成份时，可以更好 地制造溶胶。这种钙和镁之外的多价金属，例如可以举出 Sr、Ba、Zn、Sn、Al、Pb、Cu、Fe、Ni、Co、Mn、Cr、Y、Ti、Zr 等二价、三价或四价金属。这些多价金属成分量，把在(a) 工序中加入的钙盐、镁盐等的量换算为 CaO 、 MgO 等的数量时，这些多价金属氧化物相对于 CaO 、 MgO 等最好为 10 ~ 80 重量%。

当利用阳离子交换法处理上述水玻璃稀水溶液制得的活性硅酸胶体水溶液中残留的多价金属成份时，要把这种多价金属换算为氧化物后作为上述 10 ~ 80 重量% 中一部分计入。残留的多价金属成分最好以上述多价金属水溶性盐形式，与要加入的钙盐、镁盐等一起

加入到活性硅酸胶体水溶液之中。这种多价金属盐的优选例，可以举出氯化物、硝酸盐、硫酸盐、氨基磺酸盐、甲酸盐和乙酸盐等无机酸盐或有机酸盐。此外，也可以使用锌酸盐、锡酸盐、铝酸盐和铅酸盐等，例如铝酸钠和锡酸钠等。

所加入的上述钙盐、镁盐、多价金属盐等最好与活性硅酸胶体溶液混匀，通常以水溶液形式加入。

在(b)工序中，向接(a)工序得到的水溶液中加入碱金属氢氧化物、水溶性有机碱或它们的水溶性硅酸盐。在(a)工序终止后尽可能快地而且最好在搅拌下进行上述添加操作。此外，混合的温度和时间无特别限制，以2~50℃下5~30分钟为好。所要加入的碱金属氢氧化物、水溶性有机碱或其水溶性硅酸盐，与(a)工序得到的水溶液最好混匀，而且直接或以水溶液形式加入。碱金属氢氧化物，例如可以举出钠、钾和锂等的氢氧化物。水溶性有机碱，例如可以举出氢氧化四（羟乙基铵）、氢氧化甲基三（羟乙基铵）、氢氧化四甲铵等季铵碱，一乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、N,N-二甲基羟乙基胺、N-(β-氨基甲基)羟乙基胺、N-甲基羟乙基胺、一丙醇胺和吗啉等胺类，以及其它碱性含氮原子的有机化合物等。此外，其水溶性硅酸盐，例如硅酸钠、硅酸钾、上述季铵的硅酸盐和上述胺的硅酸盐等。此外，还可以使用碱金属或有机碱的铝酸盐、锡酸盐、锌酸盐和铅酸盐等。也可以混合使用这些碱金属氢氧化物、有机碱、硅酸盐和金属酸盐等。

当用M表示上述碱金属氢氧化物中碱金属原子或有机碱分子时，所加入的碱金属氢氧化物、有机碱或其水溶性硅酸盐量，换算为 M_2O 之后，相对于在(a)工序中使用的活性硅酸中的二氧化硅成分与上述硅酸盐中二氧化硅成分含量中每摩尔 SiO_2 ，为20~200

摩尔，最好为60~100 摩尔。通过加入这种物质使 P H 达到7 ~ 10.

在 (c) 工序中加热由上述(b) 工序得到的混合物。加热在60~250 °C 下进行。当(a) 工序中使用的活性硅酸胶体水溶液的 P H 为 2 ~ 4 时，加热温度在60~150 °C 范围内适宜；而当(a) 工序中所用的活性硅酸胶体水溶液的 P H 高于4 和低于5 时，加热温度可以达到更高，即容许高达250 °C。加热时间需要0.5 ~ 40 小时，另外最好在上述混合物搅拌下进行加热，而且最好尽量在不产生水蒸发的条件下进行加热。

通过这样加热，在其溶液中将会生成一种细长形状的二氧化硅胶体粒子，这种粒子粗细在5 ~ 20m μ 范围内几乎相同，仅仅在一个平面内伸长，而且用动态光散射法测得的粒径为40~300m μ 。因而得到的液体是溶胶，其中 Si O₂ 浓度通常为1 ~ 6 重量%，而且含有大量阴离子。这种溶胶虽可以进一步浓缩，但是最好从(c) 工序中得到的溶胶中除去在 Si O₂ 浓度为10~30重量% 浓溶胶中存在的达到妨害溶胶稳定性量的阴离子。除去阴离子时，最好使溶胶中的一部分水也同时除去。当从溶胶中除去部分水时，溶胶中的 Si O₂ 浓度就会提高，因此最好使除去的水量达到这样程度，此时所得到的溶胶中 Si O₂ 浓度处于30重量% 以下。作为从(c) 工序中得到的溶胶中同时除去水和阴离子的方法，最好是使用通常的多微孔膜，例如超滤膜除去水和阴离子的方法。可以举出的除去上述阴离子的其它方法，有利用离子交换树脂的离子交换法。如果除去上述会影响稳定性量的阴离子之后，也可以用蒸发法浓缩溶胶。由(c) 工序得到的溶胶或这种浓缩后的溶胶，也可以利用加入适当碱的方法调节 P H。

除去上述阴离子和水之后的溶胶， SiO_2 浓度为 10~30 重量%，在室温下的粘度为几厘泊~500 厘泊，而 PH 为 8.5~11。虽然在此溶胶中含有低于 1000ppm，通常为 200~800ppm 阴离子但极稳定。此外，这种溶胶中含有 $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ (其中 M 定义同上述) 摩尔比达 20~200 倍量的碱金属离子、有机碱等，而且还含有钙、镁或二者兼之和上述的多价金属，将其换算为氧化物后相对于 SiO 的含量为 1500~15000ppm。而且，这种溶胶的胶体二氧化硅粒子，将保持由上述(c) 工序中已经形成的形状和大小，并且含有在上述溶胶中存在的 CaO 、 MgO 或二者兼之以及多价金属氧化物。其化学分析可以用通常方法容易地进行。这种胶体二氧化硅粒子的粒径，按动态光散射法用市售的装置能容易地测定，其值为 40~300m μ 。

用本发明方法制得的溶胶，通过除去水最终不可逆地变成凝胶。这种溶胶虽然是碱性水溶胶，但是若经阳离子交换处理该溶胶就能得到酸性硅水溶胶，而且通过加入其它碱可以制得与上述不同的碱性硅水溶胶。这种酸性的硅水溶胶的 PH 最好为 2~4。而且由这种酸性水溶胶，用通常方法可以制成由带正电荷的溶胶二氧化硅粒子组成的水溶胶。另外，通过使用通常的方法，例如蒸馏置换法等可以从这些水溶胶中用有机溶剂置换其介质水，制成有机溶胶。这些酸性水溶胶、由带正电荷的粒子组成的水溶胶及有机溶胶，其溶胶二氧化硅粒子都保持在(c) 工序中已经形成的形状，除去介质后最终不可逆地变为凝胶。

碱性的硅水溶胶、酸性的硅水溶胶和带正电荷的二氧化硅溶胶等各种溶胶，通过分别将本发明的同种溶胶与过去的溶胶混合均可以制成稳定性溶胶。就有机溶胶来说，如果溶剂之间具有溶混性而

且溶剂不引起胶体二氧化硅凝聚，则通过将本发明的溶胶与过去的溶胶混合就能得到稳定性的溶胶。

本发明的溶胶也能用其它方法制得。若采用所说的第二种方法，可以得到胶体二氧化硅粒子粗细为 $5 \sim 40 \text{m } \mu$ 、动态光散射法测得的粒径为 $40 \sim 500 \text{m } \mu$ 的溶胶。这种第二种方法由如上所述的(a')、(b')和(c')工序组成，有利于制成粗细程度大的粒子。

在(a')工序中使用的酸性硅水溶胶，平均粒径为 $3 \sim 30 \text{m } \mu$ 、 SiO 含量为 $0.5 \sim 25$ 重量%而且 $\text{PH}=1 \sim 5$ ，这种溶胶可以是用过去已知的任何方法加以制造的，例如利用上述美国专利第268071号和2900348号等说明书中记载的方法制造的。如果用动态光散射法测得的粒径 D_1 与从用BET法测得的比表示积换算出的粒径 D_2 之比 (D_1/D_2) 值小于5，则其溶胶二氧化硅粒子的形状既可以为球形，也可以为非球形。但是，最好使用球形溶胶二氧化硅粒子的溶胶，以便使形成的粒子沿其伸长方向粗细相同。

对于这种第二种方法的(a')、(b')和(c')工序来说，采用与上述(a)、(b)和(c)工序相同的操作步骤。但是，在(a')工序中 CaO 、 MgO 或二者兼之的加入量，相对于溶胶二氧化硅的 SiO_2 量可以提高到1.00重量%；在(b')工序中，按 $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ 摩尔比计可以把碱金属氢氧化物、水溶性有机碱或它们的水溶性硅酸盐加入量按 $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ 摩尔比减小到300；而且在(c')工序中可以把加热温度提高到 300°C 。

将经由这种(a')、(b')和(c')工序得到的溶胶按和上述同样方式浓缩，可以制得阴离子浓度小于0.1重量%、 SiO_2 浓度为 $1 \sim 40$ 重量%的稳定的碱性硅水溶胶。此外，按和上述同样的方法还可以制成酸性溶胶、带正电荷的硅溶胶、有机溶胶和混合溶胶等。

本发明溶胶的胶体二氧化硅粒子呈细长形，而且其粗细处于5~40m μ 范围内，并且以同样粗细仅在一个平面内伸长到上述D₁/D₂值大于5的程度，用动态光散射法测得的粒径为40~500m μ 。这种细长形的粒子是用本发明溶胶的制造法制成的。这种胶体二氧化硅粒子的生成机构虽然很难完全解释清楚，但是据认为按下列方式形成粒子。

首先，当在(a)工序中向活性硅酸胶体水溶液内加入钙或镁的水溶性盐或其混合物时，钙离子、镁离子等将被捕获在活性硅酸的粒子上。接着当在(b)工序中加入碱金属氢氧化物、有机碱或其硅酸盐等时，捕获了钙离子、镁离子等的部分活性硅酸粒子凝聚成串，结果形成在任意方向上弯曲的细长丝状的凝聚粒子。这种丝状的凝聚粒子既可以不仅在一个平面内伸长，而且可以形成部分三维网状结构。而且当在(c)工序中加热时，活性硅酸粒子发生聚合，因在上述的长形丝状粒子上发生切断而且上述三维结构发生破坏而形成长度大约为10~100m μ 的断片，同时在这种断片或长度小的粒子上受到已经捕获的钙离子、镁离子等的影响，因而使得这种断片和长度小的丝状粒子之伸长固定存在于仅仅一个平面之内。按(c)工序继续加热时，溶液中的溶解硅酸以及从丝状断片易溶解的部分溶出的溶解硅酸在丝状断片上依次析出，使丝状断片变粗。由于这样的一系列过程的结果，在(c)工序终止后的溶液中形成以5~20m μ 范围内几乎同样的粗细仅在一个平面内伸长的、长度为15~200m μ 的细长形胶体二氧化硅粒子。

采用由(a')、(b')和(c')工序组成的本发明之上述第二制造法时，据认为代替上述活性硅酸微粒子的粒径为3~30m μ 的胶体二氧化硅粒子是在同样作用下形成的。

在(a) 工序中使用的活性硅酸胶体水溶液中加入(b) 工序中所用的碱金属氢氧化物、有机碱或它们的水溶性硅酸盐水溶液之后，一加入(a) 工序所用的钙盐、镁盐或其混合物的水溶液就会急剧生成凝胶，若用通常搅拌手段使之均匀分散变得困难，而且即使加热所生成的凝胶也不能使之形成本发明上述形状的胶体二氧化硅粒子。

在(a) 工序中使用的活性硅酸胶体水溶液中 SiO_2 浓度低于 1 重量% 时，浓缩时需要除去大量水且效率低。而且此活性硅酸胶体水溶液中 SiO_2 浓度超过 6 重量% 时，此液体的稳定性显著降低，使生产一定质量的溶胶变得困难。因而这种 SiO_2 浓度最好为 1 ~ 6 重量%，但是在这样浓度的活性硅酸胶体水溶液中最好使用 pH 值为 2 ~ 5 的液体。 pH 高于 5 时，活性硅酸水溶液的稳定性显著降低，而且经(c) 工序得到的溶胶中胶体二氧化硅粒子也不具有上述的细长形状。当 pH 小于 2 时，虽然可以使用，但是不仅需要加入酸，而且不需要的阴离子量增加，也不好。

在(a) 工序中以水溶液形式向这种活性硅酸胶体水溶液中加入钙盐、镁盐或它们的混合物时，容易达到均匀混合。这种均匀混合很重要，因为这容易使加入的钙离子、镁离子等被硅酸均匀捕获。

在(a) 工序中使用的活性硅酸胶体水溶液，是用水溶性硅酸盐胶体水溶液经阳离子交换处理得到的，其中几乎不含溶解或游离的阳离子。而且所用的水溶性硅酸盐最好是价廉且易买到的水玻璃。利用使卤化硅、烷氧基硅烷水解得到的二氧化硅溶解在碱中的方法得到的水溶性硅酸盐，其杂质（特别是多价金属）含量低但价格高。反之，在普通工业品水玻璃中，按照换算的氧化物计相对于二氧化硅成分含有几千 ppm 以下的多价金属。这种水玻璃水溶液经阳离子

交换处理后也不能除去上述全部多价金属成分。因此在得到的活性硅酸胶体水溶液中，通常残留有约5000ppm 以下的多价金属氧化物，但是由于它们在液体中的活性硅酸或其聚合物粒子内因与二氧化硅化学结合或被吸附捕获，所以在液体中不存在溶解或游离的阳离子。残留的这种多价金属成分，以部分与钙盐、镁盐等并用的多价金属成分计入，它们与和钙盐、镁盐等一起加入时的多价金属盐起相同作用。

在(a) 工序加入的钙盐、镁盐或其混合物量，按Ca O、Mg O或其二者与活性硅酸的Si O₂ 间重量比计在1500ppm 以下时，最后形成的胶体二氧化硅粒子形状为球形或蚕茧形；反之高达8500ppm 以上时，即使经过(c) 工序也不能形成具有本发明特殊形状的胶体二氧化硅粒子。因此，据认为使用这种1500~8500ppm 量的Ca O、Mg O或此二者兼用时会形成具有如上述方向性的细长形伸展的粒子。而且与这种钙盐、镁盐等并用的上述多价金属成分，按其种类或起促进生成胶体二氧化硅粒子的作用，或起抑制作用，但是按换算的氧化物计，其量相对于Ca O、Mg O或此二者离子80重量% 时均会使活性硅酸胶体水溶液产生凝胶作用。

在上述(a) 工序中将钙盐、镁盐等加入混合后，应当在其生成液中尽可能快地加入(b) 工序用的碱金属氢氧化物、有机碱或其硅酸盐，以便使该溶液中的活性硅酸粒子不发生变化。加入这些碱性物质时，也最好在搅拌下直接地或以5~30重量% 水溶液形式加入，使之变得容易混合均匀。

(b) 工序中加入的这些碱性物质量，按上述Si O₂/M₂O 摩尔比计低于20时，在(c) 工序加热时粒子不生长，反之此摩尔比高于200 时按(c) 工序加热粒子也不生长却生成凝胶状物质。因此，如

果加入的上述碱性物质量，按 $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ 摩尔比计达到 20~200，最好达到 60~100 的同时，利用(c) 工序中的加热可以使胶体二氧化硅粒子生成具有达到本发明目的大小和形状。而且按(b) 工序加入上述碱性物质时，尽量在低温下，最好在室温下进行，以便容易进行搅拌。

(c) 工序的加热温度低于 60°C 时，不能生成本发明所需的胶体二氧化硅粒子，因而必须在 60°C 以上加热。但是当(a) 工序使用的活性硅酸胶体溶液 pH 值为 2~4 时，若加热温度高于 150 °C 则容易产生凝胶。此外，当(a) 工序使用的活性硅酸胶体溶液之 pH 高于 4 而低于 5 时，虽然(c) 工序中的加热温度可以超过 150 °C，但是高达 250 °C 以上时也容易产生凝胶。若试图得到一定粒径，则加热时间随加热温度而变，高于 60°C 时温度越高时间可以短，反之加热温度越低需时越长。因此，(c) 工序中的加热最好在 60~250 °C 温度下保持 0.5~40 小时。(c) 工序终止后冷却所得到的溶胶。而且这种溶胶可根据需要用水稀释。

作为工业制品的溶胶来说，稳定性是不可缺少的性质，而且通常希望 SiO_2 浓度为 10~30 重量%。在这种浓度下为了获得稳定的碱性溶胶，在溶胶中可以存在的阴离子浓度通常在 1000ppm 以下。由于钙、镁和其它多价金属的离子被捕获在胶体二氧化硅粒子之中，所以在溶胶的水介质中不会溶存有影响溶胶稳定性量的上述离子。为了获得 SiO_2 浓度为 10~30 重量% 的上述稳定的碱性水溶胶，必须使溶胶中含有按 $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ (其中 M 定义同上) 摩尔比计为 20~200 量碱性阳离子。在这种碱性阳离子作用下溶胶通常显示的 pH 为 8.5~11。为了从 (C) 工序的溶胶中除去阴离子，若使用多微孔膜，由于阳离子也一起被除去，所以在溶胶中残存的碱性阳

离子往往不足。在这种情况下，通过边向溶胶中补充溶胶稳定存在所必须量的上述碱金属氢氧化物、有机碱等边浓缩的方法或通过浓缩后再补充的方法，可以制成稳定的溶胶。采用超滤膜等多微孔性膜的方法，由于溶胶中胶体二氧化硅粒子不会通过膜，所以因水与阴离子一起流出而同时得到浓缩。这样浓缩后的溶胶也可以任意用水稀释。

本发明的第二制造方法中，若(a')工序所用的酸性溶胶中 SiO_2 浓度小于 0.5 重量%，则在(c')工序后浓缩时，因要除去大量水而效率低。而且当 SiO_2 浓度高于 25 重量% 时，所加的钙、镁等的盐量增多，加有这些盐的溶胶容易产生不希望的凝胶作用。当在(a')工序中使用的这种酸性溶胶的 PH 小于 1 和大于 5 时，均使溶胶的稳定性变差，按(c')工序得到的溶胶中胶体二氧化硅粒子不具有上述的细长形状。即使在(a')工序中使用的这种酸性溶胶的粒径大于 $30m\mu$ ，按(c')工序造成的溶胶中胶体二氧化硅粒子也依然不具有上述细长形状。由上述(a)、(b) 和(c) 工序组成的制造方法由于效率极高，所以可以使用小于 $3m\mu$ 粒径的硅溶胶，但是在(a')工序中通常却不能使用粒径小于 $3m\mu$ 的酸性硅溶胶。在(a')工序中钙、镁等盐的加入量，虽然也可以比(a) 工序中的增加，但是其量相对于 SiO_2 成分达到 1.00 重量% 以上时，用(c')工序仍不能获得上述细长形状的胶体二氧化硅。在(b')工序中加入的碱性物质量，虽然也可以比(b) 工序中的少，但是当 SiO_2/MO 摩尔比高于 300 时，在(c) 工序中同样容易形成凝胶状物质。(c')工序中的加热温度也可以比(c) 工序中的高得多，但是高于 300 °C 时容易产生凝胶作用，而且也不会在多大程度上提高制造工序的效率。如果需要一定的粒径，加热时间同样随加热温度提高而缩短，采用在

60~300 °C下加热0.5~40小时的方法，可以高效地形成上述细长形状的胶体二氧化硅粒子。

用由(a')、(b')和(c')工序组成的此第二种制造方法制成的硅溶胶，在高 SiO_2 浓度下若这种溶胶中存在的阴离子量高达1000 ppm以上时，溶胶的稳定性降低。而且碱性水溶胶中存在的碱性阳离子量，按 $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ 摩尔比计达到20~300倍是稳定化所必须的，尤其在浓缩硅溶胶时，使这些溶胶中的阴离子和阳离子量保持在上述稳定化所需的范围内是十分重要的。只要能够保持这种稳定性，可以采用与(a)、(b)和(c)工序后进行浓缩的方法相同的方法浓缩溶胶。

实施例1

在市售的J I S 3号钠水玻璃($\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ 摩尔比为3.22, SiO_2 含量为28.5重量%)中，加入水，制得 SiO_2 浓度为3.6重量%的硅酸钠水溶液。使上述硅酸钠水溶液通过另外准备好的充填有商品名为Amberlite 120B阳离子交换树脂的柱，得到 SiO_2 浓度为3.56重量%、 pH 2.81、电导率731 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 的活性硅酸胶体水溶液。此溶液中残留有总计为75ppm的 AlO 和 FeO 。

在玻璃容器中放入2000克上述活性硅酸胶体溶液，然后在搅拌下于室温加入8.0克10重量%的氯化钙水溶液，30分钟后在搅拌下于室温再加入12.0克10重量%的氢氧化钠水溶液。所得到的混合液 $\text{pH}=7.6$, $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 摩尔比为80。

接着将上述混合液加到不锈钢制高压釜中，130 °C下搅拌加热6小时后冷却，取出内容物。所得到的液体是硅溶胶，含有3.52重量% SiO_2 ，滴定测得的 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 摩尔比为101。而且 pH 为

9.64, 所含的Ca O相对于 Si O_2 的重量比为5400ppm, 未检出游离的钙离子。

利用超滤装置将上述硅溶胶浓缩之后, 得到 Si O_2 浓度为2重量%的浓缩硅溶胶。由分析结果知道, 这种浓缩溶胶不含溶解或游离的钙离子, 比重1.136, PH9.24, 粘度125厘泊(20 °C), $\text{Si O}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 滴定法摩尔比为126, Ca O含量为0.113重量%, 氯离子含量为0.019重量%, 硫酸根含量为0.0020重量%, 电导率为2080 $\mu\text{s/cm}$ 。这种溶胶的胶体二氧化硅粒子用电子显微镜观察呈细长形, 粗细为12m μ 。而且这种溶胶用动态光散射法测得的胶体二氧化硅粒径为84.6m μ , 用BET法求出的胶体二氧化硅粒径为12m μ 。附图1所示的是用20万倍电子显微镜摄取的这种溶胶的胶体二氧化硅粒子照片。

将这种浓缩硅溶胶在60°C下密闭保存1个月之后, 未发现变质现象。

把这种溶胶涂在玻璃板上, 干燥之后形成比使用过去的溶胶时更好的覆膜。这种覆膜与水接触不溶于水中。

实施例2

取实施例1的活性硅酸胶体水溶液(Si O_2 3.56%, PH2.81)2000克于玻璃容器之中, 搅拌下向其中加入8.0克10重量%的氯化钙水溶液, 接着边搅拌边加入12.0克10重量%的氢氧化钠水溶液, 制成 $\text{Si O}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 摩尔比为80, PH7.62的混合液。

将此混合液装入2.5升不锈钢高压釜中, 130 °C下将其加热24小时。所得到的硅溶胶含3.52重量% Si O_2 , $\text{Si O}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 滴定法摩尔比为101, 相对于 Si O_2 含有5400ppm Ca O。此溶胶的

P H 为 9.81。

用超滤装置将这种溶胶浓缩到 SiO_2 浓度达 15.2 重量%。得到的溶胶比重 1.092, P H 9.36, 粘度 225 厘泊, $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 滴定法摩尔比 185, CaO 820 ppm, Cl 223 ppm, SO_4 24 ppm, 电导率 1620 $\mu\text{s}/\text{cm}$, BET 法粒径 14.5 $\text{m}\mu$, 动态光散射法粒径 167 $\text{m}\mu$ 。这种溶胶在 60°C 下稳定一个月。

实施例 3

取实施例 1 的活性硅酸胶体水溶液 (SiO_2 3.56 %, P H 2.81) 2000 克于玻璃容器中, 搅拌下在其中加入 10 重量% 氯化钙水溶液 8.0 克, 然后边搅拌边加入 10 重量% 氢氧化钠水溶液 13.5 克, 得到 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 摩尔比为 70 和 P H 为 7.84 的混合液。

把此混合液装入 2.5 升不锈钢高压釜中, 100 °C 下将其加热 6 小时。得到的硅溶胶含 SiO_2 3.52 重量%, $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 滴定法摩尔比 88.0, 相对于 SiO_2 含 CaO 5400 ppm, P H 为 9.55。

用超滤装置将这种溶胶浓缩到 SiO_2 浓度为 20.6 重量% 为止。得到的溶胶比重 1.133, P H 9.21, 粘度 45 厘泊, $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 滴定法摩尔比 100, CaO 1110 ppm, Cl 265 ppm, SO_4 35 ppm, 电导率 2970 $\mu\text{s}/\text{cm}$, BET 法粒径 8.8 $\text{m}\mu$, 动态光散射法粒径 51.8 $\text{m}\mu$ 。这种溶胶 60°C 下稳定一个月。

实施例 4

通过对实施例 1 的市售钠水玻璃水溶液进行阳离子交换处理, 得到 SiO_2 含量为 3.66 重量%、P H 为 2.82 的活性硅酸胶体溶液。取这种活性硅酸的胶体水溶液 2000 克于玻璃容器之中, 搅拌下在其

中加入盐酸酸性的9.52重量%氯化锌水溶液1.08克，接着边搅拌边加入10重量%硝酸钙水溶液12.0克，然后边搅拌边加入10重量%氢氧化钠水溶液13.7克，得到了 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 摩尔比为70、 PH 为7.82的混合液。

把此混合液装入2.5升不锈钢高压釜中，130℃下加热6小时。得到的硅溶胶含 SiO_2 3.61重量%， $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 滴定法摩尔比88.0，相对于 SiO_2 含有5600ppm CaO 和890ppm ZnO ，溶胶的 PH 为9.72。

用超滤装置将其溶胶浓缩到 SiO_2 浓度为21.8重量%为止。所得到的溶胶比重1.142， PH 9.37，粘度79厘泊， $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 滴定法摩尔比为123，含 CaO 1220ppm， ZnO 195ppm， Cl 30ppm， NO_3 345ppm， SO_4 24ppm，电导率 $2400 \mu\text{s/cm}$ ，BET法粒径 $11.0 \text{m}\mu$ ，动态光散射法粒径为 $62.6 \text{m}\mu$ 。而且这种溶胶在60℃稳定一个月。

实施例5

通过对实施例1的市售钠水玻璃水溶液进行阳离子交换处理，制成 SiO_2 为3.74重量%和 PH 为2.85的活性硅酸胶体水溶液。取这种活性硅酸胶体水溶液2000克于玻璃容器之中，搅拌下在其中加入10重量%氯化镁水溶液7.6克，接着边搅拌边加入10重量%氢氧化钾水溶液17.5克，制得 $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ 摩尔比为80、 PH 为7.39的混合液。

将此混合液装入2.5升不锈钢高压釜中，120℃下加热6小时。所得到的硅溶胶，含 SiO_2 3.69重量%， $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ 滴定法摩尔比为101，相对于 SiO_2 含 MgO 4390ppm， PH 为8.47。

边搅拌边向1564克这种溶胶中加入10重量%氢氧化钾水溶液4.5克，使PH达9.53。

用超滤装置把这种溶胶浓缩到 SiO_2 浓度达16.2重量%为止。所得到的溶胶比重1.100, PH9.20, 粘度69厘泊, $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ 滴定法摩尔比为143, 含Mg O 710ppm, Cl 301ppm, SO₄ 59ppm, 电导率3070 $\mu\text{s}/\text{cm}$, BET法粒径11.1m μ , 动态光散射法粒径85.5m μ 。此溶胶在60°C下稳定一个月。

实施例6

取实施例5的活性硅酸溶胶溶液(SiO_2 3.74重量%, PH 2.85) 2000克于玻璃容器中, 边搅拌边向其中加入10重量%氯化镁水溶液4.8克, 接着边搅拌边加入一乙醇胺2.44克, 得到 SiO_2 /一乙醇胺摩尔比为31和PH为7.62的混合液。

将此混合液装入2.5升不锈钢高压釜中, 于130 °C下加热6小时。得到的硅溶胶, SiO_2 /一乙醇胺滴定法摩尔比为36.5, 相对于 SiO_2 含Mg O 2820ppm, PH为9.00。在此溶胶1917克中边搅拌边加入一乙醇胺1.0克, 使PH达到9.50。

用超滤装置将这种溶胶浓缩到 SiO_2 浓度达到14.8重量%为止。所得到的溶胶比重1.091, PH9.19, 粘度33厘泊, 一乙醇胺含量0.362重量%, SiO_2 /一乙醇胺滴定法摩尔比为47, Mg O含量417ppm, 电导率1670 $\mu\text{s}/\text{cm}$, BET法粒径10.6m μ , 动态光散射法粒径72.5m μ , 室温下稳定6个月以上。

实施例7

用水将市售的J I S 3号钠水玻璃(SiO_2 29.2重量%,

Na_2O 9.47 重量%， $\text{Si O}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 摩尔比3.18) 稀释到 Si O_2 浓度为2.90重量%， 通过充填了阳离子交换树脂的柱， 制成 Si O_2 浓度2.90重量%， PH 2.85的活性硅酸胶体水溶液。残留的 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 合计量达26ppm。取上述活性硅酸胶体水溶液2000克于玻璃容器中， 边搅拌边向其中加入10重量%硝酸钙水溶液9.0 克， 然后边搅拌边加入10重量%氢氧化钠水溶液9.66克， 使 $\text{Si O}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 摩尔比为80， PH 为7.56。把此混合液装入2.5 升不锈钢高压釜中， 130 $^{\circ}\text{C}$ 下加热6 小时。所得到的硅溶胶， Si O_2 2.87 重量%， $\text{Si O}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 滴定法摩尔比为113,相对于 Si O_2 含 Ca O 5300ppm， PH 为9.67。

用超滤装置将此溶胶浓缩到 Si O_2 浓度为16.0重量%为止。得到的溶胶， 比重1.098， PH 9.32， 粘度70厘泊， Si O_2 16.0 重量%， $\text{Si O}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 滴定法摩尔比108, Ca O 850ppm, Cl 30 ppm, NO_3 313ppm, SO_4 22ppm, 电导率为 $1745 \mu\text{s/cm}$, BET法粒径 $10.9 \text{m } \mu$ ， 动态光散射法粒径 $69.3 \text{m } \mu$ 。这种溶胶在60 $^{\circ}\text{C}$ 下稳定一个月。

实施例8

用纯水将实施例1 得到的 Si O_2 浓度为21.0重量%的硅溶胶稀释到 Si O_2 浓度达16重量%， 使之通过充填了阳离子交换树脂的柱， 得到 Si O_2 浓度为15.7重量%的酸性硅溶胶。

所得到的溶胶比重为1.092, PH2.20, 粘度13厘泊, SiO_2 15.7重量%, Na_2O 190ppm, CaO 185ppm, Cl 144ppm, SO_4 16ppm, 电导率3030 $\mu\text{s}/\text{cm}$, BET法粒径12.0m μ , 动态光散射法粒径84.6m μ 。此溶胶在室温下稳定三个月以上。

实施例9

取实施例8中得到的酸性硅溶胶800克于旋式减压蒸发器中, 使此容器内真空间保持在650~720毫, 使液温保持在20~40℃, 在此条件下于14小时内向其中加入无水甲醇12020克, 同时共沸蒸除水, 用甲醇置换溶胶中的水。

所得到的甲醇硅溶胶比重为0.876, 粘度为14.5厘泊, SiO_2 含量为14.3重量%, H_2O 含量为1.0重量%。此溶胶在室温下稳定三个月以上。

比较例1

取实施例1的活性硅酸的胶体水溶液(SiO_2 3.56重量%, PH2.81)2000克于玻璃容器之中, 边搅拌边向其中加入10重量%氢氧化钠水溶液12.0克, 使 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 摩尔比达到80, PH为7.8。

将此混合液装入2.5升不锈钢高压釜中, 130℃下加热6小时。所得到的溶胶 SiO_2 3.54重量%, $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 滴定法摩尔比107, PH10.07。在超滤装置上将此溶胶浓缩到 SiO_2 浓度至21.9重量%为止。所得到的溶胶比重为1.144, PH9.69, 粘度4.3厘泊, SiO_2 21.9重量%, $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 滴定法摩尔比126, 电导率2140 $\mu\text{s}/\text{cm}$, BET法粒径11.0m μ 。动3光散射法粒径26.8m μ , 附

图2 是用电子显微镜拍摄的这种溶胶的照片，其胶体二氧化硅粒子为球形。

比较例2

在实施例1 中记载的钠水玻璃中加入水，稀释到浓度为5.0 重量%，取制得的这种水溶液1500克于玻璃容器之中，边搅拌边向其中加入10%硫酸水溶液380 克，使 P H 达到4.54。

滤出生成的 SiO_2 湿凝胶，在其中加入纯水4000克洗涤。通过将得到的湿凝胶分散在纯水中，制成 SiO_2 浓度为4.0 重量% 的分散液1800克，在其中加入10重量氢氧化钠水溶液12.0克，使 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 摩尔比达80，P H 为9.0。

将其分散液装入2.5 升不锈钢高压釜中，然后130 °C下加热6 小时。所得到的溶胶 SiO 为3.97重量%， $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 滴定法摩尔比为87，P H 为10.46。

用超滤装置将其溶胶浓缩到 SiO_2 浓度为21.2重量%为止。所得到的溶胶比重1.138，P H 9.98，粘度40厘泊， SiO_2 21.2 重量%， $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 滴定法摩尔比为98，电导率为 $2520 \mu\text{s}/\text{cm}$ ，B E T 法粒径为 $9.9 \text{m}\mu$ ，动态光散射法粒径为 $91.2 \text{m}\mu$ 。如附图3 中电子显微镜拍摄的照片所示，这种溶胶的晶体 SiO_2 粒子虽然不是球状的，但是却不具有细长的形状。

比较例3

取实施例1 的活性硅酸胶体水溶液 (SiO_2 3.56 %，P H 2.81) 2000克于玻璃容器之中，边搅拌边向其中加入10重量%氯化钙水溶液8.0 克，接着边搅拌边加入10重量%氢氧化钠水溶液12.0

克，使 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 摩尔比为 80， PH 为 7.62。相对于 SiO_2 含 CaO 5400ppm。

将此混合液装入 2.5 升不锈钢高压釜中，然后在 160 °C 下加热 6 小时。结果在容器内生成凝胶状物质，无流动性。

比较例 4

取实施例 1 的活性硅酸胶体水溶液 (SiO_2 3.56%， PH 2.81) 2000 克于玻璃容器之中，边搅拌边在其中加入 10 重量% 氯化钙水溶液 8.0 克，然后边搅拌边加入 10 重量% 氢氧化钠水溶液 3.8 克，使 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 摩尔比为 250， PH 为 6.54。相对于 SiO_2 含 CaO 5400ppm。

将此混合液装入 2.5 升不锈钢容器之中，然后在 130 °C 下加热 6 小时。结果在容器内形成凝胶状物质，未显示出流动性。

比较例 5

取实施例 1 的活性硅酸胶体水溶液 (SiO_2 3.56%， PH 2.81) 2000 克于玻璃容器之中，边搅拌边向其中加入 10 重量% 氯化钙水溶液 16.0 克，然后边搅拌边加入 10 重量% 氢氧化钠水溶液 12.0 克，使 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 摩尔比为 80， PH 为 7.48，相对于 SiO_2 含 CaO 10800ppm。

按上述操作处理此混合液时，从开始加入氢氧化钠经 20 分钟后，粘度增加，流动性降低。将其流动性差的糊状物质装入 2.5 升不锈钢高压釜中，然后在 130 °C 下加热 6 小时。结果在容器内形成了凝胶状物质，未显示出流动性。

实施例10

将实施例1中得到的 SiO_2 浓度21重量%的碱性硅水溶胶100克和比较例1中得到的 SiO_2 浓度21.9重量%的碱性硅水溶胶100克加以混合，得到的混合物室温下密闭放置后，稳定6个月以上。

实施例11

在市售JIS 3号钠水玻璃($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 摩尔比3.22, SiO 含量28.5重量%)中加入纯水，制成 SiO 浓度为3.3重量%的硅酸钠水溶液。使此硅酸钠水溶液通过另外准备的充填有商品名为Amberlite 120B阳离子交换树脂的柱，得到 SiO_2 浓度3.2重量%、 $\text{PH}2.91$ 电导率 $667 \mu\text{s}/\text{cm}$ 的活性硅酸胶体水溶液。此溶液中残留的 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 含量为67ppm。把此活性硅酸胶体水溶液2000克放入玻璃容器之中，然后在室温和搅拌下加入10重量氢氧化钠水溶液1.1克，继续搅拌10分钟。活性硅酸胶体水溶液 PH 为4.15。接着在室温搅拌下加入10重量%硝酸钙水溶液12.1克，10分钟后在室温搅拌下再加入10重量%氢氧化钠水溶液13.1克。所得到的混合液， SiO_2 3.18重量%， $\text{PH}8.08$ ， $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 摩尔比60， CaO 206ppm。将此混合液装入容积为2.5升的不锈钢高压釜中， 130°C 下加热处理6小时。用电子显微镜判断，所得到的硅溶胶的胶体二氧化硅粒子具有细长形状，粗细约 $10\text{m}\mu$ ，长度为 $60\sim200\text{m}\mu$ 。此外，动态光散射法测得的胶体二氧化硅粒径为 $74.9\text{m}\mu$ ，BET法算出的这种胶体二氧化硅粒径为12.6 $\text{m}\mu$ 。此溶胶含 SiO_2 3.18重量%， $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 滴定法摩尔比93， $\text{PH}9.90$ ，未发现有凝胶存在。然后用超滤装置在室温下浓

缩上述细长形的硅溶胶稀液，得到 SiO_2 浓度为 20.5 重量% 的浓缩硅溶胶。所得到的溶胶比重为 1.132， pH 9.59，粘度 46.5 厘泊， $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 滴定法摩尔比 107，含 CaO 0.13 重量%， Cl 58 ppm， SO 39 ppm， NO 489 ppm，电导率为 $2610 \mu\text{s}/\text{cm}$ 。浓缩后未发现硅溶胶形状有变化。此浓缩硅溶胶 60°C 下密闭保存之后，稳定一个月。将这种溶胶涂在玻璃板上，干燥后形成比使用以往的溶胶时更优良的覆膜。

实施例 12

将与实施例 11 所用相同的活性硅酸胶体水溶液 (SiO_2 3.2%， pH 2.91，电导率 $667 \mu\text{s}/\text{cm}$) 2000 克放入玻璃容器之中，然后在室温搅拌下加入 10 重量% 氢氧化钠水溶液 1.2 克，继续搅拌 10 分钟。活性硅酸胶体水溶液 pH 为 4.30。接着在室温搅拌下加入硝酸钙水溶液 11.7 克，10 分钟后在室温搅拌下再加入 10 重量氢氧化钠水溶液 13.0 克。所得到的混合液 SiO 3.18 重量%， pH 8.14， $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 摩尔比 60， CaO 200 ppm。将上述混合液装入 2.5 升不锈钢高压釜中，在 170°C 下加热处理 1 小时。经电子显微镜观察知，所得到的硅溶胶中胶体二氧化硅粒子具有细长形状，粗细为 12μ 左右，长度为 $60 \sim 300 \mu$ 。此外，动态光散射法测出的二氧化硅胶体粒径为 117μ ，用 BET 法算出的胶体二氧化硅粒径为 14μ 。此溶胶含有 SiO_2 3.18 重量%， $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 滴定法摩尔比为 103， pH 为 10.31，未发现有凝胶存在。然后用超滤装置在室温下浓缩具有上述细长形胶粒的硅溶胶稀液，得到 SiO_2 浓度为 10.0 重量% 的浓缩硅溶胶。所得到的溶胶比重为 1.061， pH 10.06，粘度 25 厘泊， $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 滴定法摩尔比 109，含 CaO

0.07 重量%， C1 30ppm, SO₄ 19ppm, NO₃ 260ppm, 电导率 1420 μ s/cm。浓缩后未发现硅溶胶形状上发生变化。这种浓缩硅溶胶在 60℃下密闭保存一个月后依然稳定。将其溶胶涂在玻璃板上干燥后，形成比使用过去的溶胶更优良的覆膜。

实施例13

在与实施例11所用相同的活性硅酸胶体水溶液 (Si O₂ 3.2%， PH 2.91， 电导率 667 μ s/cm) 中加入纯水，制备 Si O₂ 浓度为 1.6 重量%、 PH 2.90、 电导率为 670 μ s/cm 的活性硅酸稀溶液。将此活性硅酸稀液 2000 克放入玻璃容器中，然后在室温搅拌下加入 10 重量% 的氢氧化钠水溶液 1.0 克，继续搅拌 10 分钟。此活性硅酸胶体水溶液 PH 为 4.10。接着在室温搅拌下加入 10 重量% 硝酸钙水溶液 8.8 克，10 分钟后在室温搅拌下再加入 10 重量% 氢氧化钠水溶液 7.89 克。所得到的混合液 Si O₂ 1.59 重量%， PH 7.84， Si O₂/Na₂O 摩尔比 60， Ca O 150ppm。将此混合液装入内容积 2.5 升的不锈钢高压釜中，130 ℃下加热处理 6 小时。用电子显微镜观察发现，所得到的硅溶胶中胶体二氧化硅粒子呈细长形，粗细约 10m μ ，长度为 60~250m μ 。此外，动态光散射法的胶体二氧化硅粒径为 89.8m μ ， BET 法算出的这种胶体二氧化硅粒径为 12.8m μ 。此溶胶含 Si O₂ 1.59 重量%， Si O₂/Na₂O 滴定法摩尔比 95， PH 9.47，未发现凝胶存在。然后用超滤装置在室温下浓缩上述细长形硅溶胶稀溶液，得到 Si O 为 10.1 重量% 的浓缩硅溶胶。所得到的硅溶胶比重 1.061、 PH 9.16、 粘度 32 厘泊、 Si O₂/Na₂O 滴定法摩尔比 110，含 Ca O 0.08 重量%、 C1 27 ppm, NO₃ 290ppm, SO₄ 12ppm，电导率为 1200 μ s/cm。浓缩后也未

发现硅溶胶形状上的变化。将其浓缩硅溶胶在60℃下密闭保存一个月后依然稳定。此溶胶涂在玻璃板上干燥后，形成比使用过去的溶胶更好的覆膜。

比较例6

在与实施例11中记载的相同的活性硅酸胶体水溶液 (SiO_2 3.2%， pH 2.91， 电导率 $667 \mu\text{s}/\text{cm}$) 中加入纯水，制备 SiO_2 浓度 2.0 重量%、 pH 2.90、 电导率为 $820 \mu\text{s}/\text{cm}$ 的活性硅酸稀溶液。取此活性硅酸稀液于玻璃容器中，室温搅拌下加入 10 重量% 氢氧化钠水溶液 1.0 克，继续搅拌 10 分钟。活性硅酸胶体水溶液 pH 为 4.32。然后在室温搅拌下加入 10 重量% 硝酸钙水溶液 30 克，10 分钟后再于室温搅拌下加入 10 重量% 氢氧化钠水溶液 7.89 克。所得到的混合液 SiO_2 1.98 重量%， pH 7.42， $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 摩尔比 60， CaO 500 ppm。将上述混合液装于内容积 2.5 升不锈钢高压釜中，130℃下加热处理 6 小时。结果在容器内生成凝胶状物质未表现出流动性。

实施例14

在经氢型阳离子交换树脂处理市售碱性水溶胶 (Seares 法粒径 $5\text{m}\mu$ ， SiO_2 浓度 20 重量%， 比重 1.129， pH 9.4， 粘度 4 厘泊) 后得到的酸性硅溶胶中加入纯水，制备 SiO_2 浓度 3.2 重量%、 pH 3.27 的酸性硅溶胶。将此酸性硅溶胶 2000 克置于内容积 3 升的玻璃容器中，搅拌下加入 10 重量% 的硝酸钙水溶液 12.6 克，室温下搅拌 10 分钟。再于室温搅拌下加入 10 重量% 氢氧化钠水溶液 14.2 克，继续搅拌 10 分钟。所得到的混合液含 SiO_2 3.16 重量%，

P H 9.3, $\text{Si O}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 摩尔 60, Ca O 215ppm。然后将上述混合液装入内容积 2.5 升的不锈钢高压釜内, 130 °C 下加热处理 6 小时。用电子显微镜观察发现, 所得到的硅溶胶中胶体二氧化硅粒子呈细长形, 粗细约 $10\text{m }\mu$, 长度为 $50\sim 300\text{m }\mu$ 。此外, 动态光散射法胶体二氧化硅粒径为 $65\text{m }\mu$, BET 法算出的这种胶体二氧化硅粒径为 $12.3\text{m }\mu$ 。附图 4 所示的是这种溶胶的胶体二氧化硅粒子用 20 万倍电子显微镜拍摄的照片。此溶胶含 Si O_2 3.16 重量%, $\text{Si O}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 滴定法摩尔比 78, P H 9.6, 未发现凝胶存在。室温下用超滤装置浓缩上述细长形状的硅溶胶稀液, 得到 Si O_2 浓度为 16 重量% 的浓缩硅溶胶。所得到的硅溶胶比重 1.100, P H 9.54, 粘度 72 厘泊, $\text{Si O}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 滴定法摩尔比 90.7, 含 Ca O 0.11 重量%, Cl 2.8ppm, SO_4 34ppm, NO_3 273ppm, 电导率 $2010\mu\text{s}/\text{cm}$ 。浓缩后也未发现硅溶胶形状上的变化。这种浓缩硅溶胶于 60 °C 下密闭保存一个月后仍然稳定。将此溶胶涂于玻璃板上干燥后, 形成优于使用过去溶胶的覆膜。

实施例 15

在由球形胶体二氧化硅粒子组成的市售酸性水溶胶 (BET 法粒径 $12\text{m }\mu$ 、 Si O_2 20 重量%、比重 1.129、P H 2.9、粘度 2 厘泊) 中加入纯水, 制备 Si O_2 浓度 3.2 重量%、P H 3.65 的酸性硅溶胶稀液。将此酸性硅溶胶稀液 2000 克放入内容积 3 升的玻璃容器之中, 然后于搅拌下加入 10 重量% 硝酸钙水溶液 11.7 克, 室温下搅拌 10 分钟。在于室温搅拌下加入 10 重量% 氢氧化钠水溶液 14.2 克继续搅拌 10 分钟。所得到的混合液 Si O_2 3.16 重量%, P H 10.47, $\text{Si O}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 摩尔比 60, Ca O 200ppm。然后将上述混

合液装入容积2.5升不锈钢高压釜中，130℃下加热处理6小时。经电子显微镜观察发现，所得到的硅溶胶中胶体二氧化硅粒子呈细长形，粗细15m μ ，长50~300m μ 。此外，动态光散射法胶体二氧化硅粒径146m μ ，BET法算出的这种胶体二氧化硅粒径为14.7m μ 。这种溶胶含有SiO₂3.16重量%，SiO₂/Na₂O滴定摩尔比70，PH10.18，未发现凝胶存在。然后用超滤装置室温下浓缩上述细长形状的硅溶胶稀液，得到SiO₂浓度10.2重量%的浓缩硅溶胶。所得到的溶胶比重1.063，PH9.98，粘度42厘泊，SiO₂/Na₂O滴定法摩尔比89，含CaO0.07重量%，Cl 3ppm，SO₄ 34ppm，NO₃ 273ppm，电导率1900 μ s/cm。浓缩后也未发现硅溶胶在形状上的改变。60℃密闭保存此浓缩硅溶胶一个月后仍然稳定。将这种溶胶涂在玻璃板上干燥后形成优于使用传统溶胶时的覆膜。

实施例16

用氢型阳离子交换树脂处理由球形胶体二氧化硅构成的市售碱性水溶胶（BET法粒径8m μ ，SiO₂30重量%，PH9.9，比重1.21，粘度5厘泊）的方法制得酸性硅水溶胶，在其中加入纯水制备了SiO₂浓度3.6重量%、PH3.52的酸性硅水溶胶稀溶液。将此稀溶液2000克放在容积3升的玻璃容器中，然后在搅拌下加入10重量%氯化镁水溶液9.0克，室温下搅拌10分钟。再于室温搅拌下加入10重量%氢氧化钠水溶液13.7克，继续搅拌10分钟。所得到的混合液含SiO₂3.57重量%，PH9.83，SiO₂/Na₂O摩尔比70，MgO 190ppm。然后把上述混合液装入容积3升的不锈钢高压釜中，140℃加热处理10小时。用电子显微镜观察发现，所得到硅溶胶的胶体二氧化硅粒子呈细长形，粗细约11m μ ，长40~

250m μ 。此外，动态光散射法胶体二氧化硅粒径为88m μ ，BET法算出的这种胶体二氧化硅粒径为12.9m μ 。这种溶胶含SiO₂3.57重量%，SiO₂/Na₂O滴定法摩尔比81，PH9.83，未发现凝胶存在。然后用超滤装置在室温下浓缩上述细长形状的硅溶胶稀液，得到SiO₂浓度15.6重量%的浓缩硅溶胶。所制成的溶胶比重1.098，PH9.70，粘度83厘泊，SiO₂/Na₂O滴定法摩尔比103，含MgO 823ppm，Cl 171ppm，SO₄ 22ppm，NO₃ 4ppm，电导率2095 μ s/cm。浓缩之后也未发现硅溶胶在形状上的变化。60℃密闭下保存此浓溶胶1个月后仍然稳定。把这种溶胶涂在玻璃板上干燥后，形成优于使用传统溶胶时的覆盖。

实施例17

用氢型阳离子交换树脂处理与实施例14所用的相同的市售碱性水溶胶，得到酸性硅水溶胶，在其中加入纯水，制成SiO₂浓度3.2重量%、PH3.27的酸性硅溶胶稀液。在容积3升的玻璃容器内加入这种酸性硅溶胶稀液2000克，然后在搅拌下加入10重量%氯化钙水溶液4.0克，室温下继续搅拌10分钟。再于室温搅拌下加入一乙醇胺2.44克，继续搅拌10分钟。所得到的混合液SiO₂3.19重量%，PH9.35，SiO₂/一乙醇胺摩尔比27，CaO 100ppm。然后把上述混合液装入容积3升的不锈钢高压釜中，135℃下对之进行10小时加热处理。用电子显微镜观察发现，所得到硅溶胶的胶体二氧化硅粒子呈细长形，粗细10~15m μ ，长50~200m μ 。此外，用动态光散射法测得胶体二氧化硅粒径为54.0m μ ，BET法算出的这种胶体二氧化硅粒径为10.3m μ 。这种溶胶含SiO₂3.19重量%，SiO₂/一乙醇胺滴定法摩尔比36，PH9.45，未发现凝胶

存在。然后用超滤装置在室温下浓缩上述细长形状的硅溶胶稀液，得到 SiO_2 浓度为 15.2 重量% 的浓缩硅溶胶。所得到的溶胶比重 1.098, PH 9.21, 粘度 8 厘泊, SiO_2 /一乙醇胺滴定法摩尔比 47, 含 CaO 470 ppm, Cl 3 ppm, SO_4 35 ppm, NO_3 290 ppm, 电导率 1300 $\mu\text{s/cm}$ 。浓缩之后也未发现硅溶胶形状上的变化。60°C 下密闭保持此浓缩硅溶胶一个月后仍然稳定。把这种溶胶涂在玻璃板上，干燥后形成优于使用过去溶胶时的覆膜。

实施例 18

在与实施例 15 中所用品相同的市售酸性硅水溶胶中加入纯水，制成 SiO_2 浓度为 10 重量%、PH 3.1 的酸性硅溶胶。在容积 3 升的玻璃容器内放入这种酸性硅溶胶稀释液 2000 克，然后在搅拌下加入 10 重量% 硝酸钙 23.4 克，室温下继续搅拌 10 分钟。再于室温搅拌下加入 10 重量% 氢氧化钠水溶液 26.2 克，继续搅拌 10 分钟。所得到的混合液含 SiO 9.76 重量%，PH 9.79, $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 摩尔比 100, CaO 400 ppm。然后把上述混合液装入容积 2.5 升的不锈钢高压釜中，200 °C 下加热处理 6 小时。所得到的硅溶胶用电子显微镜观察发现，胶体二氧化硅粒子具有细长形状，粗细 20 $\text{m}\mu$ ，长 100 ~ 400 $\text{m}\mu$ 。动态光散射法测得的胶体二氧化硅粒径为 203 $\text{m}\mu$ ，BET 法算出的这种胶体二氧化硅粒径为 26.4 $\text{m}\mu$ 。此溶胶含 SiO 9.76 重量%，比重 1.061, PH 10.22, 粘度 12 厘泊, $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 滴定法摩尔比 117, 含 CaO 400 ppm, Cl 3 ppm, SO_4 7 ppm, NO_3 880 ppm, 电导率 2170 $\mu\text{s/cm}$ ，未发现凝胶存在。60°C 密闭下保存此浓缩硅溶胶一个月后仍然稳定。将此溶胶涂于玻璃板上干燥后形成优于使用传统溶胶时的覆膜。

比较例7

在由球形胶体二氧化硅构成的市售酸性硅水溶胶（平均粒径40 $\text{m}\mu$ ， SiO_2 20 重量%，比重1.120，PH 3.0，粘度2 厘泊）中加入水，制备了 SiO_2 浓度3.2 重量% PH 3.1 的酸性硅溶胶稀液。把这种酸性硅溶胶稀液2000克放在容积3 升的玻璃容器内，然后在搅拌下加入10重量% 硝酸钙水溶液10.5克，室温下搅拌10分钟。再于室温加热下加入10重量% NaOH 水溶液12.2克，继续搅拌10分钟。所得到的混合液 SiO_2 3.16 重量%，PH 9.3， $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 摩尔比70， CaO 180ppm。然后把上述混合液装入容积2.5 升不锈钢高压釜中，130 °C下加热处理6 小时。所得到的硅溶胶用电子显微镜观察发现，胶体二氧化硅粒子的形状为球形粒子连接的形状，不具有同样粗细的伸长。

比较例8

用超滤法浓缩与实施例14所用品同样的市售酸性硅水溶胶后，将得到的浓缩硅溶胶（BET法粒径12 $\text{m}\mu$ ， SiO_2 30 重量%，比重1.1208，PH 2.9，粘度2.5 厘泊）2000克放在容积3 升的玻璃容器之中，然后在搅拌下加入10重量% 硝酸钙水溶液87.9克，室温下搅拌10分钟。再于室温搅拌下加入10重量% NaOH 水溶液80克，继续搅拌10分钟。所得到的混合液 SiO_2 27.7 重量%，PH 9.85， $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 摩尔比100， CaO 1500ppm。然后把上述混合液装入容积2.5 升不锈钢高压釜中，130 °C下加热处理6 小时。结果在容器内形成凝胶状物质，未显示出流动性。

与过去的溶胶相比，本发明的溶胶将在各种用途之中带来改进。

为制造组合物而在过去的硅溶胶中所加入的成份，对于本发明的硅溶胶来说也能加入，而且所制成的新组合物比过去的组合物有更高的增稠性乃至凝胶作用。作为可以混合使用的成分，例如可以举出如上述的迄今已知的球形硅溶胶、胶溶法制成的非球形硅溶胶、碱金属硅酸盐、硅酸烷基酯水解液、氧化铝溶胶、其它金属氧化物溶胶、水溶性树脂、树脂乳液、增稠剂、除泡剂、表面活性剂、耐火材料粉末、金属粉末、膨润土、颜料和偶合剂等。

通过把本发明的硅溶胶与过去使用的各种涂料成分共同配合使用，可以制备无机涂料、耐热涂料、防腐涂料、无机一有机复合涂料等。由含有本发明的硅溶胶的涂料形成之干燥漆膜，针孔少，几乎看不到裂纹。而且这种漆膜还具有光滑性，容易吸收冲击力的柔软性，另外与底材的附着力、保水性、静电防止性等均优良。由含本发明硅溶胶的无机涂料所形成的烧成膜，具有优良的耐热性。

通过在本发明的硅溶胶中配入各种粘合剂成分，可以制成无机粘合剂、耐热粘合剂、无机一有机复合粘合剂等。

含有本发明硅溶胶的这些涂料和粘合剂等，可以适用于各种底材表面上，例如玻璃、陶瓷、金属、塑料、木材、纤维和纸等表面上。

本发明的硅溶胶，可以浸渍通常的玻璃纤维、陶瓷纤维和其它无机纤维等的毡状物中。另外也可以将这些短纤维和本发明的硅溶胶混合。因此，将浸渍有本发明硅溶胶的毡状物干燥后，可以得到高强度毡状物。另外，将上述短纤维与本发明的硅溶胶的混合物成形为片、垫和其它形状后加以干燥，也可以得到高强度的片、垫等成形品。在得到的这些毡状物、片、垫等成形品表面上，不会出现同样使用过去的硅溶胶时所看到的表面起沫现象。因此，作为在这

些无机纤维等中共同作为粘合剂使用的本发明硅溶胶，其胶体二氧化硅粒子在干燥时几乎不产生自内部向这些无机纤维成形体表面上迁移的现象。这些干燥后的成形品将为耐热性绝热材料或其它用途提供出改良品。

本发明的硅溶胶，还可以作为具有多孔组织底材的表面处理剂使用。例如，当用于混凝土、灰浆、水泥、石膏、粘土等硬化物表面上时，这种硅溶胶从其表面向内部含浸，干燥之后，可以获得改进的表面层。可以作为天然及合成纤维、其纤维制品、纸和木材等的表面处理剂使用。也可以作为其它铸件的封孔处理剂使用。

用含有本发明的硅溶胶及耐火材料粉末的泥浆，可以制成金属铸造用铸模。这种泥浆由于干燥引起的凝胶作用速度快，因此可以提高铸模的生产效率，而且使烧成时的铸模中产生裂纹的发生率减小。

将本发明的硅溶胶混合到有机树脂乳液、树脂溶液等中之后，除去分散剂就能得到树脂中含有二氧化硅的树脂组合物。由于这种树脂组合物具有高强度、耐污染性、高表面硬度和亲水性等所需的性质，所以可以得到经上述树脂组合物或混合物改进的纤维、膜和成形品等。将本发明硅溶胶的胶体二氧化硅粒子分散在聚合性单体中后使之聚合，用这种方法也可以得到所需的树脂组合物、纤维、膜和成形品等。

在催化剂载体成分、吸附剂成分、成形用耐火材料成分等之中加入本发明硅溶胶之后分别成形，仍然可以得到所需的催化剂载体、吸附剂和耐火材料等。

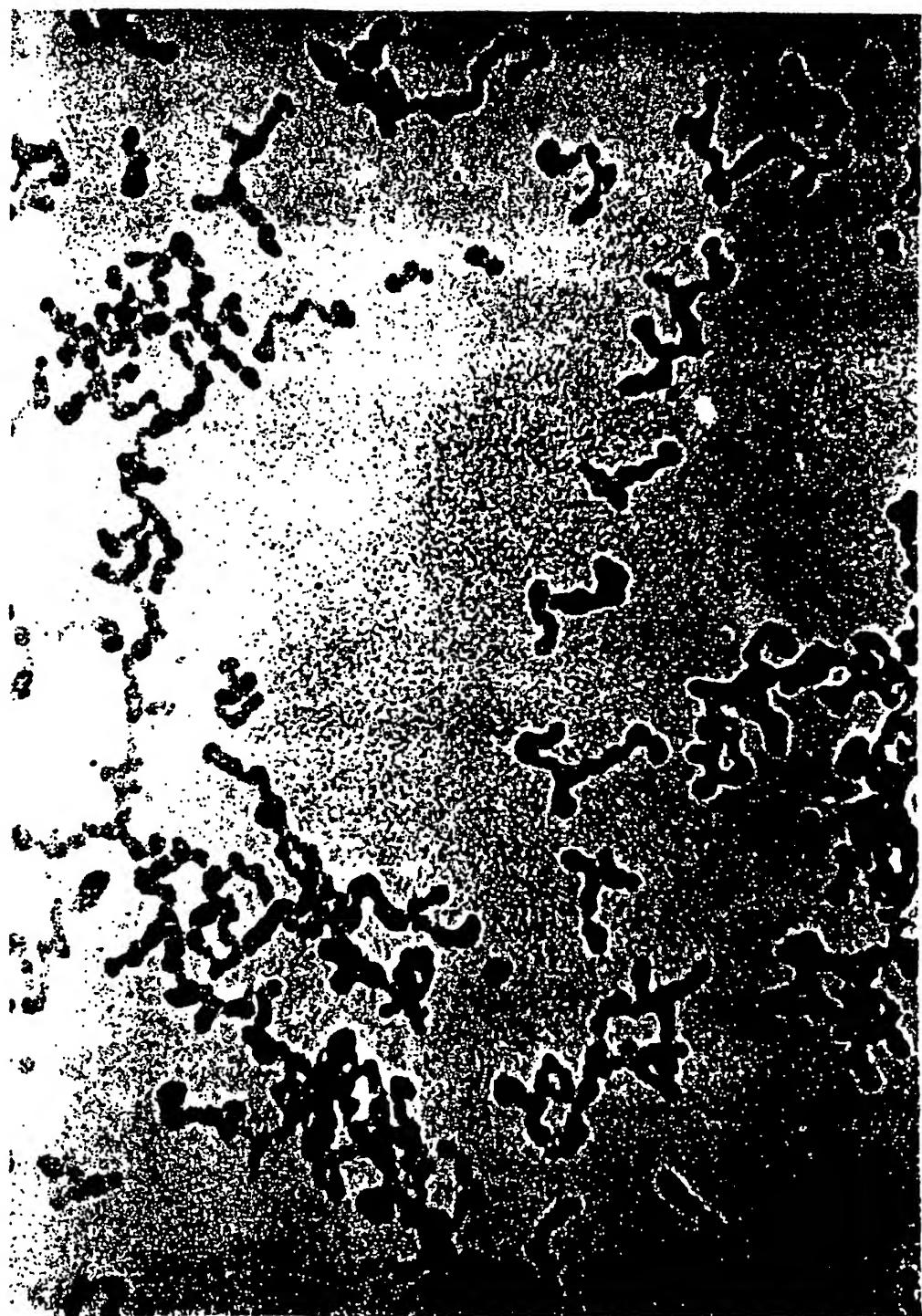
本发明的硅溶胶还可以用作增稠剂、胶凝剂等。例如，以糊状或可塑状使用酸类的用途之中，利用在磷酸、草酸、丁酸、铬酸等

酸中加入本发明的硅溶胶，可以制备糊状或可塑状胶。在电池用电解液的稀硫酸中一加入本发明的硅溶胶，就会变成非流动性凝胶，可以防止电池横放时电解液流出的现象。为了加强软弱地基，通过向这种地基中注入胶凝性液体注入剂，即灌浆剂组合物（在本发明的硅溶胶中加入盐类等胶凝剂，得到改进灌浆剂），促使地基强化，使耐流水性等提高。

本发明的硅溶胶有很高的稳定性和通过除去其介质最终不可逆地变成凝胶的性质，而由于构成这种溶胶的胶体二氧化硅粒子具有如上述的那种细长形状，所以这种溶胶在胶凝时或在硬化之后，显示出来源于这种溶胶的独特性质。人们大概对于上述用途之外的其它种种用途上的有用性，也会容易理解。

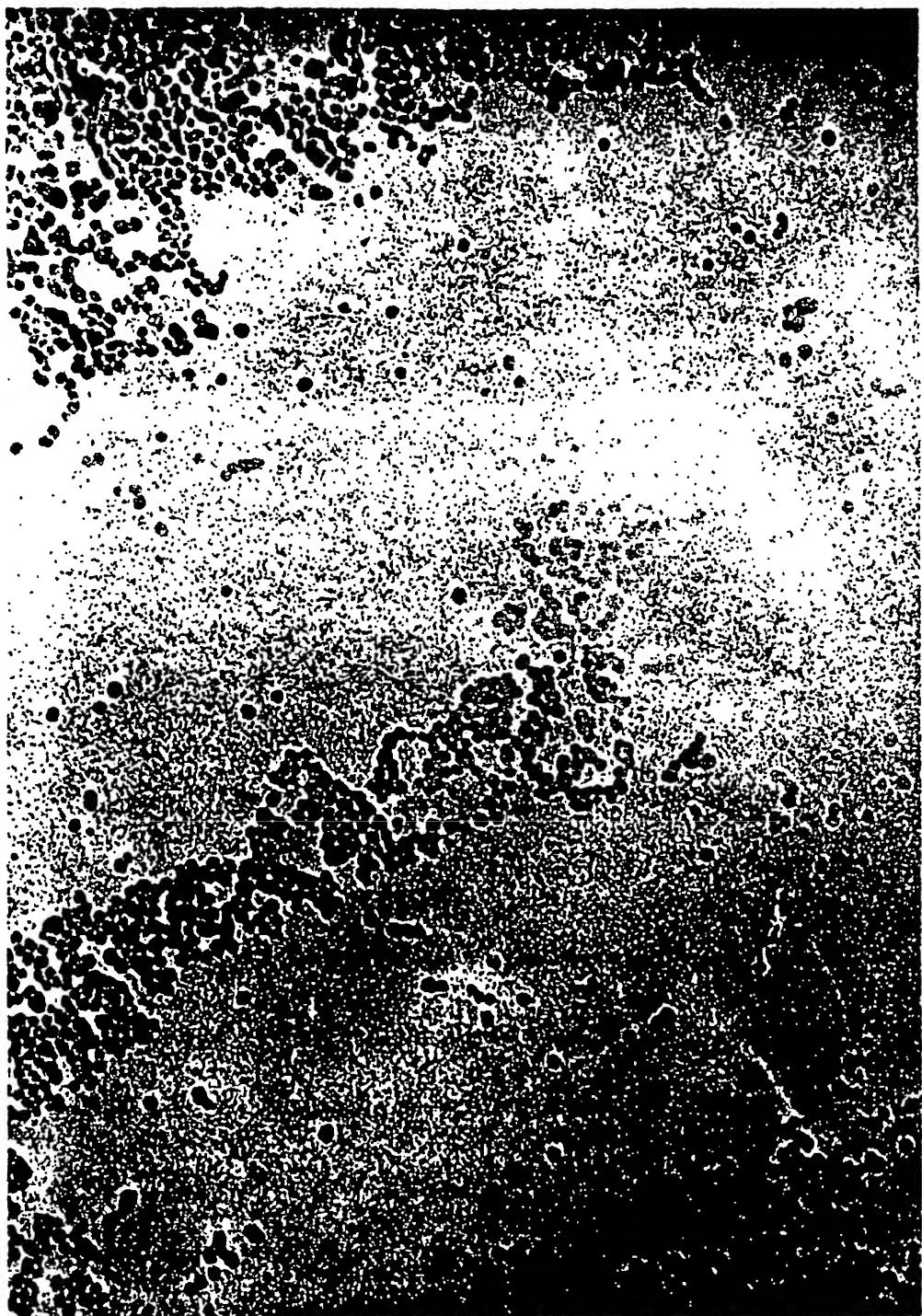
附图1 是用20万倍透射电子显微镜拍摄的表示在实施例1 制成的浓缩溶胶中胶体二氧化硅粒子结构的照片。附图2 是用20万倍透射电子显微镜拍摄的表示在比较例1 得到的浓缩溶胶中胶体二氧化硅粒子结构的照片。附图3 是用20万倍透射电子显微镜拍下的表示比较例2 制得的浓缩溶胶中胶体二氧化硅粒子结构的照片。附图4 是用20万倍电子显微镜拍下的表示实施例14制得的浓缩前本发明溶胶中胶体二氧化硅粒子结构的照片。

图. 1



100 m μ

图.2



100 m.

图.3

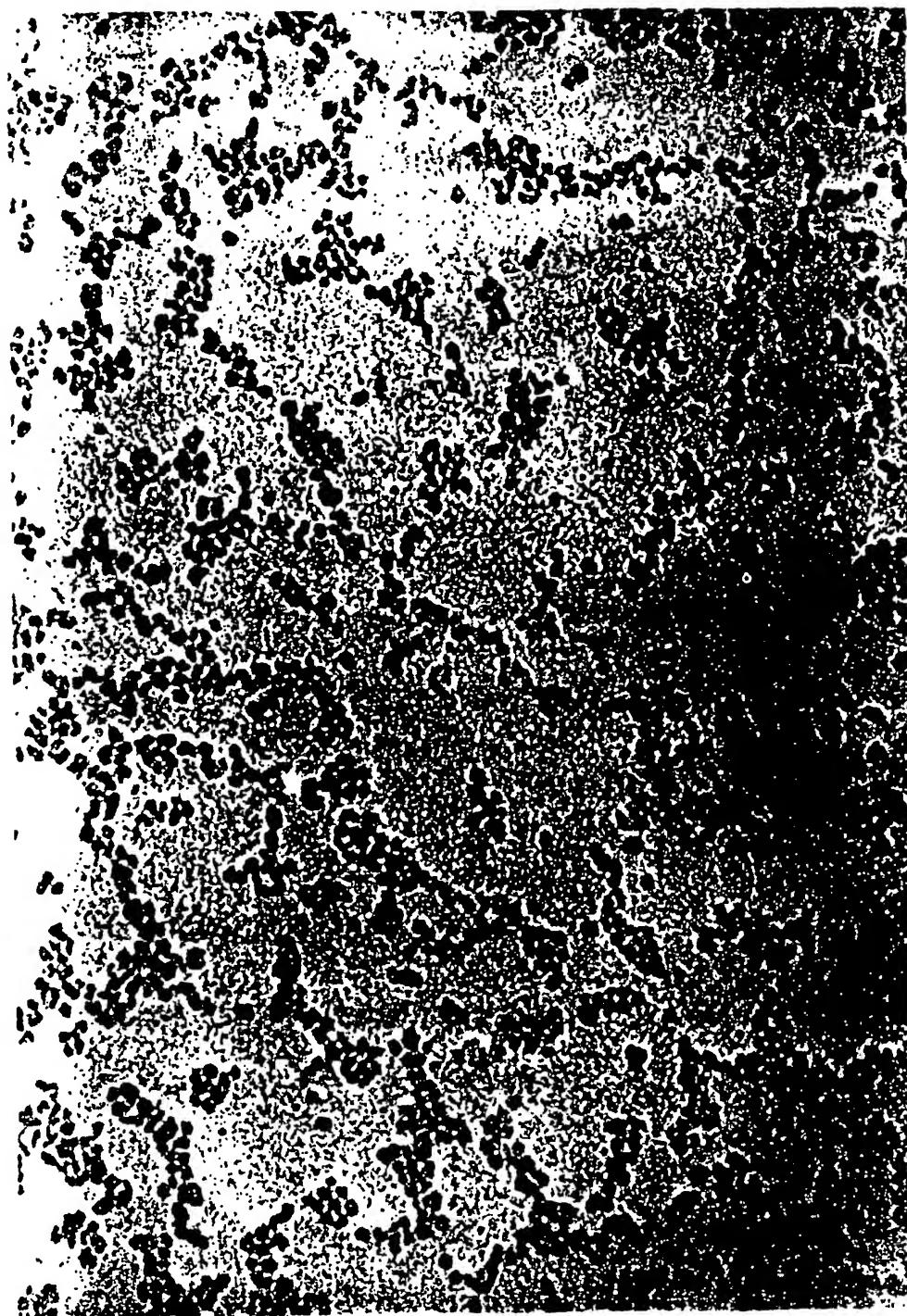


图. 4

